

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-069091
 (43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.CI. G03F 7/11
 C09D139/06
 G03F 7/004
 H01L 21/027

(21)Application number : 09-092951 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 27.03.1997 (72)Inventor : WATANABE SATOSHI
 NAGURA SHIGEHIRO
 ISHIHARA TOSHINOBU

(30)Priority
 Priority number : 08117087 Priority date : 15.04.1996 Priority country : JP

BEST AVAILABLE COPY

(54) ANTIREFLECTION FILM MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chlorofluorocarbon-free material having satisfactory film forming property, capable of easily forming a fine resist pattern having a high dimensional precision and aligning precision with a high productivity and satisfactory reproducibility and giving an upper layer of a resist functioning as an antireflection film and also functioning as a protective film in the case of a chemical amplification type resist because an acid on the surface of the resist is not deactivated and the problem of PED(post exposure delay) is not caused.

SOLUTION: A water-soluble film material forming the upper layer of a resist layer is made of an aq. soln. contg. at least one of water-soluble poly(N-vinylpyrrolidone) and a water-soluble copolymer of N-vinylpyrrolidone with other vinyl monomer, at least one kind of fluorine-contg. org. acid and at least one kind of amino acid deriv.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	19.05.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	02.07.2002
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3384534
[Date of registration]	27.12.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2002-14401
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	31.07.2002
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-69091

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 1		G 0 3 F 7/11	5 0 1
C 0 9 D 139/06			C 0 9 D 139/06	
G 0 3 F 7/004	5 0 6		G 0 3 F 7/004	5 0 6
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平9-92951	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成9年(1997)3月27日	(72)発明者	渡辺聰 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内
(31)優先権主張番号	特願平8-117087	(72)発明者	名倉茂広 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内
(32)優先日	平8(1996)4月15日	(74)代理人	弁理士 好宮幹夫
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止膜材料

(57)【要約】 (修正有)

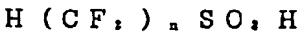
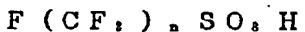
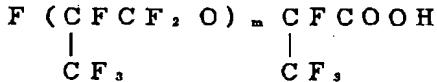
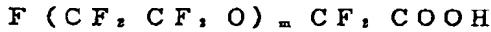
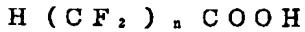
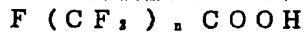
【課題】 成膜性が良く、微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性良くレジストパターンを形成することができる反射防止膜として、さらに、化学增幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こさないため上記P E Dの問題が起こらずそれ故化学增幅型レジストの場合には保護膜としても機能するレジスト上層の材料を、フロンを使用することなく提供する。

【解決手段】 a) ポリ(N-ビニルピロリドン)単独重合体およびN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の水溶性ポリマーと、b) 少なくとも1種のフッ素含有有機酸と、c) 少なくとも1種のアミノ酸誘導体を含む水溶液からなる、レジスト層の上層を形成する水溶性膜材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) ポリ(N-ビニルピロリドン) 単独重合体およびN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の水溶性ポリマーと、
b) 少なくとも1種のフッ素含有有機酸と、
c) 少なくとも1種のアミノ酸誘導体
を含む水溶液からなることを特徴とする、レジスト層の上層を形成する水溶性膜材料。

【請求項2】 アミノ酸誘導体がフッ素含有有機酸に対して10mol%以上100mol%未満含まれている、請求項*



(式中、nは4~15の整数、mは1~10の整数である。)で表されるものから選択される、請求項1~4のいずれか1項に記載の水溶性膜材料。

【請求項6】 レジスト層が、化学增幅型レジスト層である、請求項1~5のいずれか1項に記載の水溶性膜材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジストの上層に反射防止膜を形成するための水溶性膜材料に係り、特に遠紫外線、電子線、X線などの高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成できる、微細加工技術に適した化学增幅型レジストの上層として好適な水溶性膜材料に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。g線(436nm)若しくはi線(365nm)を光源とする光露光では、およそ0.5μmのパターンルールが限界とされており、これを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当までとなる。しかし、LSIの試作はすでにこの段階までできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーによれば、0.3~0.4

*1 記載の水溶性膜材料。

【請求項3】 水溶性ポリマーとフッ素含有有機酸との重量比が20:80~70:30である、請求項1または2記載の水溶性膜材料。

【請求項4】 水溶性ポリマーおよびフッ素含有有機酸が合わせて、材料全体の1~30重量%含まれている、請求項1~3のいずれか1項に記載の水溶性膜材料。

【請求項5】 フッ素含有有機酸が、下記一般式(1)~(6):

【化1】

... (1)

... (2)

... (3)

... (4)

... (5)

... (6)

μmの加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。更に、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これが量産技術として用いられるには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。

【0004】このような点から近年開発された酸を触媒とした化学增幅型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等参照)は、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、遠紫外線リソグラフィーに於いては、単波長光を用いていることから起こる定在波(Standing Wave)の影響、更に基板に段差がある場合、段差部分でレジスト層の膜厚が変動するための光干渉の影響、段差部分からのハレーションの影響などを受け、レジスト像の寸法精度が低下することにより、正確なパターンサイズに加工ができないという問題がある。

【0006】また、化学增幅型レジスト材料については、遠紫外線、電子線、X線リソグラフィーを行う際、露光からPEB(Post Exposure Bake)までの放置時間が長くなると、PED(Post Exposure Develop)の問題——ポジ型レジ

ストの場合を例に探ると、パターン形成した際にライン

3
パターンがTトップ形状になる、即ちパターン上部が太くなるという問題——が起こり、このことが、化学增幅型レジスト材料を実用に供する場合の大きな欠点となつていて。このため、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッ칭を用いた基板加工に際しても寸法制御性を損ねるのである [W. Hinsberg, et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6 (4), 535-546 (1993). / T. Kumada, et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6 (4), 571-574 (1993). / 畠中他, 1994年春期応用物理学会関連予行集, p 567, 29 p, MB-2 参照]。

【0007】化学增幅型レジスト材料に於ける P E D の問題の原因は、環境依存性、即ち空気中の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。ポジ型レジストの場合を例に説明すると、露光により発生したレジスト表面の酸は、空気中の塩基性化合物と反応・失活し、P E Bまでの放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、レジスト表面では酸不安定基の分解が起こりにくくなる。そのため表面に難溶化層が形成され、パターンがTトップ形状となってしまうのである。

【0008】遠紫外線リソグラフィーに於ける基板の段差部分によって生じる上記問題を解決するパターン形成法としては、多層レジスト法（特開昭51-10775号公報等）、A R C（レジスト下層に形成した反射防止膜）法（特開昭59-93448号公報）、A R C O R（レジスト上層に形成した反射防止膜）法（特開昭62-62520, 特開昭62-62521号、特開平5-188598号、特開平6-118630号、特開平6-148896号公報、特開平8-15859号公報）などがある。

【0009】しかし、多層レジスト法は、レジスト層を2層または3層形成した後、パターン転写を行うことによってマスクとなるレジストパターンを形成する方法があるので工程数が多く、このため生産性が悪く、また中間層からの光反射によって寸法精度が低下するという問題がある。また、A R C 法は、レジスト層の下層に形成した反射防止膜をエッ칭する方法であるため、寸法精度の低下が大きく、エッ칭工程が増えるため生産性も悪くなるという問題がある。

【0010】これに対し、A R C O R 法は、レジスト層の上層に反射防止膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、簡便且つ微細で、寸法精度及び合わせ精度が高いレジストパターンを形成することができる方法である。特に特開昭62-62520号公報記載の方法は、反射防止膜としてペーフルオロアルキルポリエーテル、ペーフルオロアルキルアミン等のペーフルオロアルキル化合物などの低屈折率を有する材料を用いることに

よって、レジスト層—反射防止膜界面における反射光を大幅に低減させ、このことによってレジスト像のパターン寸法の変動量をレジスト単層の場合と比べて1/3に抑え得るものである。しかしながら、上記ペーフルオロアルキル化合物は、有機溶剤に対する溶解性が低いことから塗布膜厚を制御するためにフロン等の希釈液で希釈して用いる必要がある上、上記ペーフルオロアルキル化合物からなる反射防止膜の除去剤としてフロン等を用いている。現在、フロンは環境保護の観点からその使用が問題となっており、また、特開昭62-62520号公報記載の方法は工程数が増えるという問題も有している。

【0011】特開昭62-62521号公報記載の方法は、反射防止膜材料として水溶性である多糖類を用いることによって、レジスト—反射防止膜界面でのインターミキシングを起こすことがなく、また反射防止膜の除去を現像工程と共にできるものでプロセス的にも問題がなく、しかも簡単であるというものである。しかし、上記多糖類は上記ペーフルオロアルキル化合物に比べ屈折率が低くないために、パターン寸法の変動量をレジスト単層の場合と比べて2/3しか抑えることができず満足できるものではない。

【0012】特開平5-188598号公報記載の方法では、反射防止膜材料は、水または水性アルカリ溶液中に可溶性若しくは分散性であるフィルム形成性ポリマー・バインダーと、水または水性アルカリ溶液中に可溶性若しくは分散性である低屈折率のフルオロカーボン化合物との2成分系で構成され、ジアゾナフトキノン化合物を用いた汎用レジストの反射防止膜材料として効果を發揮している。しかし、ここで用いられているフルオロカーボン化合物は全て100mol%のアンモニウム塩であることから、この反射防止膜材料を化学增幅型レジストの反射防止膜材料として使用すると、化学增幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こし、上記P E Dの問題が生じる。

【0013】そこで、特開平6-118630号公報記載の方法では、反射防止膜材料として、水溶性膜形成成分を固形分中90wt%以上とプロトン発生物質を固形分中10wt%以下含むものを使用しているが、この反射防止膜材料は、上記特開昭62-62521号公報記載の方法と同様に、屈折率が低くないために反射防止膜材料としての機能に欠ける。また、プロトン発生物質の例として挙げられている水溶性の無機酸や有機酸を固形分中10wt%以上加えると、酸の供給過剰によるパターンプロファイルの劣化がおこる。更に、プロトン発生物質の例としてアンモニウム弱酸塩が挙げられているが、アンモニウム弱酸塩をプロトン発生物質として用いると、化学增幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こし、上記P E Dの問題を解決することができない。

【0014】特開平6-148896号公報記載の方法

5

では、反射防止膜材料は、水溶性膜形成成分とフッ素界面活性剤で構成されているが、実施は、水溶性膜形成成分としてポリビニルピロリドン単独重合体を、またフッ素界面活性剤としてフッ素含有有機酸アンモニウム塩を用いて行われている。しかし、このようなアンモニウム塩を含む反射防止膜材料を化学增幅型レジストの反射防止膜材料として使用すると、特開平5-188598号公報記載の方法と同様に、上記P E Dの問題が生じる。また、特開平6-148896号公報記載の方法で使用される反射防止膜材料のうち、フッ素界面活性剤としてフッ素含有有機酸（非アンモニウム塩型フッ素系界面活性剤）を含む反射防止膜材料は、反射防止膜の酸性度が高いためレジスト表面を溶解し過ぎる、即ちインターミキシングが酷いという欠点、また表面張力が大きく気泡性が高いため塗布斑を引き起こしやすいという欠点を有している。

【0015】特開平8-15859号公報記載の方法では、反射防止膜材料は、水溶性膜形成成分と、フッ素含有有機酸とアルカノールアミンとの塩で構成されているが、実施は、水溶性膜形成成分としてポリビニルピロリドン単独重合体を、また、フッ素含有有機酸に対して10.0mol%以上のアルカノールアミンを用いて行われている。しかし、塩基性物質であるアルカノールアミンが化学增幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こすため、特開平5-188598号公報記載の方法と同様に、化学增幅型レジストについて上記P E Dの問題が生じる。

【0016】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、成膜性が良く、微細寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性良くレジストパターンを形成することができる反射防止膜として、さらに、化学增幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こさないため上記P E Dの問題が起らざる故化学增幅型レジストの場合には保護膜としても機能するレジスト上層の材料を、フロンを使用することなく提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、

1) 水溶性ポリマーとしてポリ（N-ビニルピロリドン）単独重合体および/またはN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体と、このような水溶性ポリマーとの相溶性に優れるフッ素含有有機酸を含み、その際、好ましくは、水溶性ポリマーは、固形分（水溶性ポリマーとフッ素含有有機酸の和）中70重量%以下、フッ素含有有機酸は、固形分中30重量%以上含まれており、

2) これらに加えて、反射防止膜の酸性度を落としてレジスト表面の溶解を制御し且つ化学增幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こさないためにP E Dの問題を解決でき、更に表面張力を下げ、即ちレジストとの接触角を

6

小さくし、消泡性に優れ、即ち塗布性を向上させることができるアミノ酸誘導体を含み、その際、好ましくは、アミノ酸誘導体は、フッ素含有有機酸に対して10mol%以上100mol%未満含まれている、ことを特徴とする混合水溶液を、レジスト上層の反射防止膜材料、特に化学增幅型レジスト上層の反射防止膜材料として用いると、入射光の損失無しにレジスト層表面での反射光を低減し得、且つレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量をレジスト单層の場合と比べて大幅に抑えることができ、しかもP E Dの問題を解決できることを知見した。

【0018】更に、アミン化合物或いはアルカノールアミンに比べ、塩基性が低く、分子内塩を形成するアミノ酸誘導体を用いることにより、レジスト膜塗布-反射防止膜塗布後、露光までの引き置き（「塗布-露光引き置き」と呼ぶ）の時間が長くなても、反射防止膜からレジスト層へのアミノ酸誘導体の浸透を抑えることができるため、アミン化合物或いはアルカノールアミンを用いた場合に起るアミン化合物或いはアルカノールアミンの浸透によるレジストプロファイルの劣化を抑制できることも知見した。

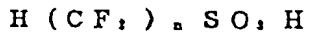
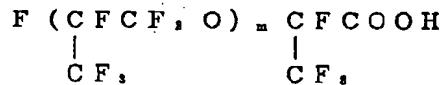
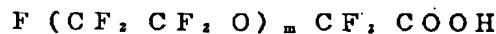
【0019】即ち、下記フッ素含有有機酸に対して相溶性に優れる水溶性ポリマーであるポリ（N-ビニルピロリドン）単独重合体および/またはN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体と、低屈折率の化合物であるフッ素含有有機酸と、インターミキシングを軽減し塗布性に優れるアミノ酸誘導体とを含有してなる混合水溶液を用いて、レジスト層の上層として反射防止膜（波長248nmでの屈折率1.55以下）を形成した場合、光の反射率を大幅に低減し得、それ故、レジスト像の寸法精度を向上させることができ、且つレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量をレジスト单層の場合と比べて1/2以下に抑えることができる上、成膜性が良く、レジスト-反射防止膜界面でのインターミキシングを軽減（レジスト表面の溶解制御及び塗布-露光引き置き時間の延長）でき、また反射防止膜の除去を現像工程と共にすることもできるのでプロセス的にも問題がなく、しかも作業工程が簡便であり、環境面での問題も無く、更にP E Dの問題も解決し得て化学增幅型レジストの保護膜としても有用であるということを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0020】従って本発明は、

- ポリ（N-ビニルピロリドン）単独重合体およびN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の水溶性ポリマーと、
- 少なくとも1種のフッ素含有有機酸と、
- 少なくとも1種のアミノ酸誘導体を含む水溶液からなり、その際、好ましくは、アミノ酸誘導体はフッ素含有有機酸に対して10mol%以上100

7
mol%未満含まれていることを特徴とする、レジストの上層を形成する水溶性膜材料、特に、水溶性ポリマーであるポリ（N-ビニルピロリドン）単独重合体および／またはN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体を固形分中70重量%以下、好ましくは20重量%～70重量%、前記水溶性ポリマーとの相溶性に優れるフッ素含有有機酸を固形分中30重量%以上、好ましくは80重量%～30重量%含み、従って、水溶性ポリマーとフッ素含有有機酸との重量比は、好ましくは20：80～70：30であり、さらに、反射防止膜の酸性度を落としレジスト表面の溶解を制御且つ化学增幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こさずP EDの問題を解決し、更に表面張力を下げ、消泡性及び塗布一露光引き置きに優れるアミノ酸誘導体をフッ素含有有機酸に対して10mol%以上100mol%未満含有する水溶液からなることを特徴とする、レジストの上層に反射防止膜を形成するための水溶性膜材料、特に化学增幅型レジストの上層に反射防止膜且つ保護膜を形成するための水溶性膜材料を提供する。

【0021】以下、本発明を更に詳しく説明すると、本発明の反射防止膜材料は、水溶性ポリマーとしてポリ（N-ビニルピロリドン）単独重合体および／またはポリ（N-ビニルピロリドン）共重合体を含有するもので*



... (1)

... (2)

... (3)

... (4)

... (5)

... (6)

で表されるフッ素含有有機酸が挙げられる。

【0023】ここで、nは4～15の整数、mは1～10の整数であるが、nは6～10、mは2～4が好ましい。これらのフッ素含有有機酸としては、例えばパーフルオロ吉草酸、パーフルオロヘキサン酸、パーフルオロヘプタン酸、パーフルオロオクタン酸、パーフルオロノナン酸、パーフルオロデカン酸、7H-ドデカフルオロヘプタン酸、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸、11H-イコサフルオロウンデカン酸、一般式（4）のm=1のX-70-540-2、一般式（4）のm=2のX-70-540-3、一般式（4）のm=3のX-70-540-4【いずれも信越化学工業（株）社製】、パーフルオロオクタンスルホン酸などが挙げられるが、特にパーフルオロノナン酸、9H-ヘキサデカフルオロノ

*あるが、そのポリ（N-ビニルピロリドン）共重合体として、N-ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体、N-ビニルピロリドン／ビニルアルコール共重合体、N-ビニルピロリドン／アクリル酸共重合体、N-ビニルピロリドン／アクリル酸メチル共重合体、N-ビニルピロリドン／メタクリル酸共重合体、N-ビニルピロリドン／メタクリル酸メチル共重合体、N-ビニルピロリドン／マレイン酸共重合体、N-ビニルピロリドン／マレイン酸ジメチル共重合体、N-ビニルピロリドン／無水マ

10 レイン酸共重合体、N-ビニルピロリドン／イタコン酸共重合体、N-ビニルピロリドン／イタコン酸メチル共重合体、N-ビニルピロリドン／無水イタコン酸共重合体等が挙げられるが、特にポリ（N-ビニルピロリドン）単独重合体またはN-ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体が好ましく使用できる。これらの水溶性ポリマーは1種用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0022】また、本発明の反射防止膜材料は前記水溶性ポリマーとの相溶性に優れるフッ素含有有機酸を含むものである。本発明において使用できるフッ素含有有機酸としては、例えば、下記一般式（1），（2），（3），（4），（5）または（6）

【化2】

... (1)
... (2)
... (3)
... (4)
... (5)
... (6)

ナント酸【いずれも（株）ダイキンファインケミカル研究所社製】、一般式（4）のm=2のX-70-540-3【信越化学工業（株）社製】、パーフルオロオクタン40スルホン酸【三菱マテリアル（株）社製】が好ましく使用できる。フッ素含有有機酸は、1種用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0024】更に、本発明の反射防止膜材料はアミノ酸誘導体をフッ素含有有機酸に対して好ましくは10mol%以上100mol%未満含有するものであるが、アミノ酸誘導体としては、任意のアミノ酸誘導体が使用でき、例えばグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、トリプトファン、メチオニン、セリン、トレオニン、システイン、チロシン、アスパラギン、グルタミン、アスパラギン酸、グル

タミン酸、リシン、アルギニン、ヒスチジン、4-ヒドロキシプロリン、デスマシン、 γ -アミノブチル酸、 β -シアノアラニンなどが挙げられる。アミノ基の結合位置は α 位、 β 位、 γ 位等制限されるものではなく、また立体配置についても制限されるものではない。特にグリシン、DL- α -アラニン、L-(一)プロリン、DL-セリン、L-アルギニン、L-4-ヒドロキシプロリンが好ましく使用できる。アミノ酸誘導体は、1種用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0025】本発明の反射防止膜材料は、水溶性ポリマーであるポリ(N-ビニルピロリドン)単独重合体および/またはN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体を、好ましくは固形分中20~70重量%、特に30~60重量%、フッ素含有有機酸を固形分中好ましくは30~80重量%、特に40~70重量%含み、すなわち、水溶性ポリマーとフッ素含有有機酸との重量比は好ましくは20:80~70:30、特に30:70~60:40であり、さらにアミノ酸誘導体を前記フッ素含有有機酸に対して好ましくは1.0mol%以上1.00mol%未満、特に20~80mol%含有することを特徴とする水溶液からなり、レジスト上で回転注型可能な反射防止膜として用いることができる。

【0026】本発明において、ポリ(N-ビニルピロリドン)単独重合体および/またはN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体の配合量は、固形分中20~70重量%であるのが好ましいが、これは20重量%に満たないと相溶性及び成膜性が悪くなる場合があり、70重量%を越えると波長248nmでの屈折率が1.55以上となって反射防止効果が小さくなる場合があるからである。この反射防止膜材料の水溶性ポリマー成分とフッ素含有有機酸の和、即ち固形分の配合量は、水溶性層の膜厚を300~3,000Å(0.03~0.3μm)に設定するために、材料全体の1~30重量%、特に2~15重量%が望ましい。これは、1重量%に満たないと膜厚が300Åより薄くなつて反射防止効果及び保護効果が小さくなる場合があり、30重量%を越えると膜厚が3,000Åより厚くなつて剥離工程時の負担が大きくなり、好ましくない場合があるからである。

【0027】また、本発明において、アミノ酸誘導体の配合量は前記フッ素含有有機酸に対して1.0mol%以上1.00mol%未満であるのが好ましいが、これは上記フッ素含有有機酸に対して1.0mol%に満たないとレジスト表面の溶解が激しくなる場合、或いは表面張力の低減、消泡性の向上が満たされずに成膜性が悪くなる場合があり、1.00mol%を越えると化学增幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こしP.E.D.の問題を解決できない場合があるからである。

【0028】本発明の反射防止膜材料は、ポリ(N-ビニルピロリドン)単独重合体および/またはN-ビニル

ピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体を固形分中20~70重量%、好ましくは30~60重量%、フッ素含有有機酸を固形分中30~80重量%、好ましくは40~70重量%、アミノ酸誘導体を前記フッ素含有有機酸に対して1.0mol%以上1.00mol%未満、好ましくは2.0~80mol%含有してなることを特徴とする混合水溶液であって、水に、所定量のポリ(N-ビニルピロリドン)単独重合体および/またはN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体、所定量のフッ素含有有機酸および所定量のアミノ酸誘導体を添加し混合することにより調製することができる。あるいは、予め所定量のフッ素含有有機酸と所定量のアミノ酸誘導体を、エタノール、イソプロパノール等の有機溶剤に溶解、蒸発乾固したものを、所定量のポリ(N-ビニルピロリドン)単独重合体および/またはN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体と混合し水溶液とする処方も可能である。

【0029】さらに、本発明の反射防止膜材料に、ポリ(N-ビニルピロリドン)単独重合体および/またはN-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体とフッ素含有有機酸の相溶性を高めるため、アミド化合物を前記フッ素含有有機酸に対して2.0mol%以下の化学增幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こさない範囲で添加することもできる。アミド化合物としては、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン、δ-バレロラクトン、1-メチル-2-ピペリドンなどが挙げられる。

【0030】また、本発明の反射防止膜材料には、本発明の目的が損なわれない範囲で、塗布膜特性を向上させるための各種アルコール系有機溶剤、界面活性剤、添加剤等を所望に応じ添加することも可能である。本発明の反射防止膜材料は上記成分を混合することにより得ることができ、ジアゾナフトキノン化合物を用いた汎用レジストの反射防止膜として使用され、特に化学增幅型レジストの反射防止膜且つ保護膜として好適に使用される。

【0031】本発明の反射防止膜材料を用いたレジストパターンを形成するには、公知の方法を採用し得、化学増幅型レジストの場合では、例えば図1に示すポジ型レジストのリソグラフィー工程により行うことが出来る。まず、ケイ素ウエハー等の基板1上にスピンドルコート等の方法でフォトレジスト層2を形成し、このレジスト層2の上に本発明の反射防止膜材料をスピンドルコート等の方法で塗布して反射防止膜3を形成し、反射防止膜3に波長190~500nmの紫外線もしくはエキシマレーザー4を縮小投影法により所望のパターン形状に露光し、即ち図1(c)に於いてA部分を露光し、P.E.B(Post Exposure Bake)を行い、次いで水により反射防止膜3を除去し、現像液を用いて現

11

像する方法によりレジストパターン5を形成することが出来る。なお、現像時にアルカリ現像液を用いて反射防止膜3の除去と現像を同時にを行うことも可能である。

【0032】この場合、反射防止膜3は、300～3,000Åの厚さ、特に248nmの露光光の場合400～440Å、その3倍、5倍程度の厚さに形成することが好ましい。ここで、本発明による反射防止膜として機能する水溶性層の光散乱低減効果について図2、3を参照して説明すると、図2に示すように、基板1にレジスト層2を形成しただけでは、入射光I₀が空気一レジスト層界面でかなり反射(I_{r1})して、入射光量が損失すると共に、レジスト層2内に入った光がレジスト層一基板界面で反射(I_{r2})し、この反射光I_{r2}がレジスト層一空気界面で再度反射(I_{r3})する事が繰り返されるため、レジスト層で光多重干渉が生じる。

【0033】これに対し、図3に示すように、レジスト層2上に本発明による反射防止膜3を形成することにより、入射光I₀の空気一反射防止膜界面での反射光I_{r4}、反射防止膜一レジスト界面での反射光I_{r5}、レジスト層一反射防止膜界面での反射光I_{r6}、反射防止膜一空気界面での反射光I_{r7}を低減し得る。この様に、反射光I_{r4}、I_{r5}を低減し得るので入射光量の損失が減少し、また反射光I_{r6}、I_{r7}を低減し得るのでレジスト層2内での光多重干渉が抑制される。

【0034】即ち、反射防止の原理から、レジストの露*

表1

*光光に対する屈折率をn、露光光の波長をλとすると、反射防止膜の屈折率n'を \sqrt{n} 、その膜厚を $\lambda/4n'$ の奇数倍に近付けるほど、露光光の反射率(振幅比)は低減する。従って、この場合、化学增幅型レジスト材料としてフェノール樹脂系の材料を用いると、その248nmでの屈折率は約1.78程度であり、一方本発明の水溶性膜の248nmでの屈折率は1.50以下であり、更に波長248nm(KrFエキシマレーザー)の光を用いる場合、反射防止膜の最適膜厚は400～440Å、その3倍、5倍程度の厚さであるから、かかる条件において、本発明の反射防止膜を用いた場合における上記反射光の低減効果、光多重干渉効果が有効に発揮されるものである。

10 【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例を用いて説明する。

【0036】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

20

1. レジスト組成

ポジ型の化学增幅型レジストとしては、表1の組成のものを使用した。

【0037】

【表1】

部分的に水酸基を1-エトキシエチル基で保護したポリヒドロキシスチレン	75重量部
トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム	5重量部
2, 2'-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン	20重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	450～550重量部

【0038】2. 反射防止膜材料組成

反射防止膜材料としては、表2の組成のものを使用した。

【0039】

【表2】

表2
反剝離防止膜材料

【括弧内：組成比（単位：重量部）】				【括弧内：組成比（単位：mol%）】		
No.	水溶性ポリマー	フッ素含有有機酸	超純水	アミニノ酸導体	添加剤	
1	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	グリシン(40)	-	
2	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	DL-α-アラニン(70)	-	
3	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	L-(–)-ブロリン(60)	-	
4	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	L-4-ヒドロキシブロリン(60)	-	
5	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	DL-セリソン(50)	-	
6	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	L-アルギニン(25)	-	
7	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	DL-α-アラニン(70)	2-ビロリソノン(3)	
8	Luvitsol VA-64(2.0)	C-8800(1.3)	(99.7)	DL-セリソン(50)	-	
9	Luvitsol VA-64(1.3)	C-1800(1.9)	(98.8)	DL-セリソン(50)	-	
10	Luvitsol VA-64(2.1)	A-70-540-3(1.1)	(96.7)	DL-セリソン(50)	-	
11	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	-	-	
12	Luvitsol K-90(0.8)	FC-93 の固形分(1.6)	(97.6)	-	-	
13	Luvitsol K-90(0.8)	FC-93(0.2)	(93.0)	-	モノエタノールアミン(50)	
14	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	-	モノエタノールアミン(100)	
15	Luvitsol K-90(0.8)	EP-101(1.6)	(97.6)	-	モノエタノールアミン(100)	

【0040】表中、

1) フッ素含有有機酸に対するmol%である。

L u v i s k o l V A - 6 4 : B A S F ジャパン
(株) 社製、N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル6:4
の共重合体。L u v i s k o l K - 9 0 : B A S F ジャパン(株)
社製、ポリ(N-ビニルピロリドン)単独重合体。C - 5 8 0 0 : (株) ダイキンファインケミカル研究所
製、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸。C - 1 8 0 0 : (株) ダイキンファインケミカル研究所
製、パーフルオロノナン酸。40 X - 7 0 - 5 4 0 - 3 : 一般式 (4) のm=2のフッ素
含有有機酸、信越化学工業(株)社製。E F - 1 0 1 : 三菱マテリアル(株)社製、パーフルオ
ロオクタンスルホン酸。F C - 9 3 : 水73重量%とイソプロピルアルコール2
7重量%とからなる溶媒にパーフルオロアルキルスルホ
ン酸アンモニウム塩が26重量%含有された溶液、3M
社製。

【0041】3. 露光評価方法

図1に示すリソグラフィー工程に従ってレジストペー
50 ンを形成する。まず、この基板1上に上記ポジ型の化学

増幅型レジストをスピンドルコートし、110°Cで90秒間プリベークすることにより0.6 μmから0.8 μmの範囲でレジスト層2を形成する(図1(a))。次いで、レジスト層2上に上記水溶性膜材料をスピンドルコートすることにより最適膜厚である400～440 Åの反射防止膜3を形成する(図1(b))。

【0042】そして、エキシマレーザーステッパー(ニコン社、NSR-2005EX8A、NA=0.5)を用いて露光し(図1(c))、110°Cで90秒間PEBを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で反射防止膜3の剥離と現像を一括に行うと、ポジ型のパターンを得ることができる(図1(d))。得られた0.30 μmのラインアンドスペースのレジストパターンの寸法バラツキ及び露光からPEBまでの放置時間を1時間とした場合の寸法バラツキも観察する。即ち、これらの差が小さい場合ほど、化学增幅ポジ型レジスト表面の酸の失活を引き起こさずPEDの問題を解決している反射防止膜材料であると云える。

【0043】また、塗布から露光までの放置時間を48時間とした場合の寸法バラツキも観察する。即ち、これらの差が小さい場合ほど、化学增幅ポジ型レジスト表面の酸の失活を引き起こさず塗布-露光引き置きの問題を

解決している反射防止膜材料であると云える。更に、PEB-現像前後のレジスト膜厚の減少を膜減り(単位:Å)として観察する。即ち、この値が反射防止膜のないレジスト単層の場合の値に近いものほどインターミキシングを解決する反射防止膜材料であると云える。また、レジストの膜減りの許容値としてはレジスト膜厚の3%以下に抑えることが目標であることから、ターゲット膜厚である0.7 μm(7,000 Å)の3%、即ち210 Å以下に抑える反射防止膜材料が望ましいと云える。

10 【0044】4. 塗布性の評価方法

100ml用容器に100mlの反射防止膜材料を充填し、1分間振とうする。次いで、1時間静置した後、6インチのシリコンウェハー上にスピンドルコートする。そして、膜厚の面内バラツキ及び欠陥数(ピンホールと呼ばれる膜が形成されていない小さな欠陥の数)を観察する。即ち、膜厚の面内バラツキが小さく、欠陥数が少ないほど塗布性が良好であると云える。

5. 結果

表2の組成の反射防止膜材料についての結果を、レジスト単層の場合の結果と共に表3に示す。

20 【0045】

【表3】

括弧内: 単位										
	反射 防止膜 材料 No.	屈折率	膜厚 (Å)	No PEDの 寸法 バラツキ (μm)	1時間PEDの 寸法 バラツキ (μm)	48時間塗布-露 光引き置きの 寸法バラツキ (μm)	膜減り (Å)	膜厚の 面内バ ラツキ (Å)	欠陥数 (個)	接触角 (度)
本 発 明 例	1	1.42	430	±0.015	±0.015	±0.015	180	<20	0	40
	2	1.42	430	±0.015	±0.015	±0.015	190	<20	0	40
	3	1.42	430	±0.015	±0.015	±0.015	180	<20	0	40
	4	1.42	430	±0.015	±0.015	±0.015	190	<20	0	40
	5	1.42	430	±0.015	±0.015	±0.015	190	<20	0	40
	6	1.42	430	±0.015	±0.015	±0.015	180	<20	0	40
	7	1.42	430	±0.015	±0.015	±0.015	180	<20	0	39
	8	1.51	410	±0.025	±0.025	±0.025	180	<20	0	40
	9	1.45	420	±0.020	±0.020	±0.025	180	<20	0	40
	10	1.54	400	±0.030	±0.030	±0.025	180	<20	0	40
比較 例	11	1.42	430	±0.015	測定不可 ^①	測定不可 ^①	500	>50	5～15	48
	12	1.43	430	±0.018	測定不可 ^②	測定不可 ^②	160	30～50	5～15	48
	13	1.43	430	±0.018	測定不可 ^③	測定不可 ^③	180	20～30	4～8	42
	14	1.42	430	±0.015	測定不可 ^④	測定不可 ^④	200	20～30	4～8	42
	15	1.42	430	±0.015	測定不可 ^⑤	測定不可 ^⑤	160	20～30	4～8	42
	レジスト単層			±0.050	測定不可 ^⑥	±0.050 ^⑥	140	-	-	-

【0046】表中、

- 1) レジスト表面を著しく溶解するため、膜厚のバラツキが酷く再現性がとれない。
- 2) 表面難溶層のため $0.30 \mu m$ のラインアンドスペースのレジストパターンが形成されていない。プロファイルは T-Top 形状。
- 3) 表面難溶層のため $0.30 \mu m$ のラインアンドスペースのレジストパターンが形成されていない。プロファイルは T-Top 形状。
- 4) プロファイルは若干底が発現し、T-Top 形状気味。

なお、反射防止膜材料 1 ~ 10 (本発明例) のプロファイルは全て矩形で良好であり、また、レジスト単層の No PED の場合も同様に矩形で良好であった。また、反射防止膜材料 11 (比較例) の No PED のプロファイルは頭が丸く不良であり、反射防止膜材料 12 および 13 (比較例) の No PED のプロファイルは若干 T-Top 形状で不良であった。

【0047】表 3 に示す結果から、反射防止膜材料 1 ~ 10 (本発明例) では、反射防止膜材料 11 ~ 15 およびレジスト単層の場合 (比較例) とは対照的に、露光後直ちに PEB を施した場合と、露光後 1 時間放置して PEB を施した場合との寸法バラツキの差がなく、また、露光後 48 時間放置して PEB を施した場合との寸法バラツキの差は小さく、反射防止膜材料 1 ~ 10 は、PED の問題も、塗布-露光引き置きの問題も解決していることがわかる。また、反射防止膜材料 1 ~ 10 (本発明例) では、膜減りがレジスト単層の場合の値に近く、また許容値より小さく、反射防止膜材料 1 ~ 10 はインターミキシングを解決している望ましい反射防止膜材料であることがわかる。さらに、反射防止膜材料 1 ~ 10

(本発明例) では、膜厚の面内バラツキも欠陥数も小さく、塗布性が良好であること、また接触角が小さく、表面張力が小さいことがわかる。

【0048】なお、本発明は、上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

10 【0049】

【発明の効果】本発明の水溶性膜材料は、特に化学增幅型レジスト上層の反射防止膜及び保護膜としての機能を有し、成膜性良く、微細寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性良くレジストパターンの形成を可能にし得るものである。従って、本発明材料を用いることにより、半導体集積回路を製造する際のフォトリソグラフィーのパターン形成時に凹凸のある基板上にも高精度の微細加工を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

20 【図 1】 (a) ~ (d) は、本発明の反射防止膜材料を用いたリソグラフィー工程を示す概略断面図である。

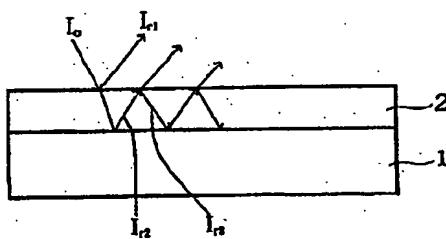
【図 2】 従来の基板上にレジスト層のみを形成した場合の光散乱状態を示す概略断面図である。

【図 3】 基板上に形成したレジスト層の上に本発明に係る反射防止膜を形成した場合の光散乱状態を示す概略断面図である。

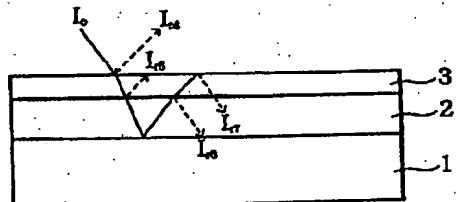
【符号の説明】

1 … 基板、 2 … フォトレジスト層、 3 … 反射防止膜、 4 … 紫外線又はエキシマレーザー、 5 … レジストパターン、 I_o … 入射光、 I_r … 反射光。

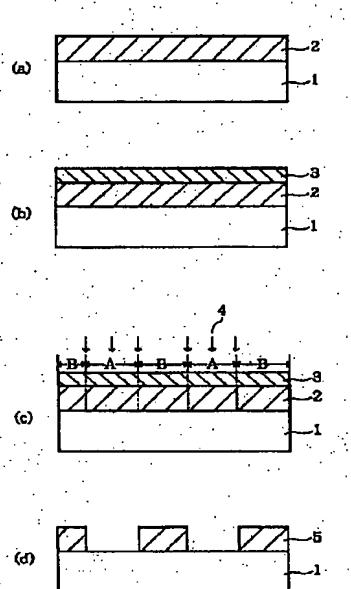
【図 2】



【図 3】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石原 俊信
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
 内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.